



University of Groningen

Cycloputadiene radical cations and 2-Azapyrilium ions. Cyclic three and six π -electron systems

Broxterman, Quirinus Bernardus

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
1985

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Broxterman, Q. B. (1985). Cycloputadiene radical cations and 2-Azapyrilium ions. Cyclic three and six π -electron systems. Groningen: s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

, L., "Preparative
 , 1087.
 . Chem., 1967, 32,
 ch. Zap. Azerb.
 etails also in
 , 3224.
 . Res. (M), 1979,
 , 1937, 59, 1490.
 own, H.C.; Sinclair,
 3080.
 31, 64, 2112.
 otiz, J.H.; Markby,
 971, 3475.
 973, 95, 8712.
 , 1992.
 980, 45, 3559.
 oc. Chem. Commun.,
 ahedron Lett.,
 61, 637.
 39.
 ademic Press, New
 ry", 4th Edition,

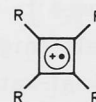
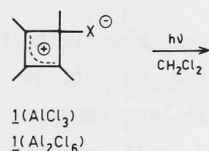
SAMENVATTING

CYCLOBUTADIEN RADIKAAL-KATIONEN EN 2-AZAPYRYLIUM-IONEN

In dit proefschrift worden de resultaten beschreven van onderzoek naar de bereiding en structuuropheldering van cyclobutadien radikaal-kationen en 2-azapyrylium-ionen. Beide klassen van verbindingen worden bereid uit aluminiumhalogenide σ -complexen van cyclobutadiënen.

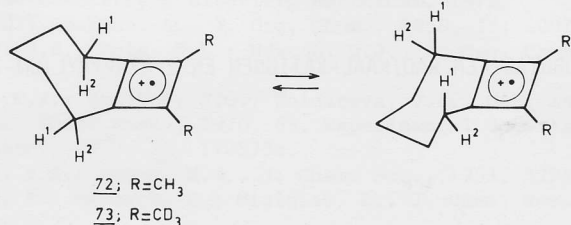
Hoofdstuk 1 geeft een literatuuroverzicht over de synthese van Al_nX_{3n} ($n = 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) σ -cyclobutadiencomplexen, over de bereiding van benzeen- en pyridinederivaten uit deze σ -complexen, en over de historie van het onderzoek naar cyclobutadien radikaal-kationen.

Hoofdstuk 2 behandelt een ESR-spectroscopisch onderzoek naar de conformaties en configuraties van een aantal tetraalkylcyclobutadien radikaal-kationen. Deze radikaal-kationen worden d.m.v. bestraling uit de corresponderende Al_nX_{3n} σ -cyclobutadiencomplexen gegenereerd. De voorname conclusie uit het onderzoek van de radikaal-kationen 24 en 63 is

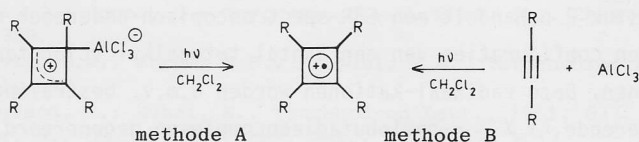


- 24: $\text{R} = \text{CH}_3$
- 56: $\text{R} = \text{CD}_3$
- 63: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$
- 66: $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
- 67: $\text{R} = (\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
- 75: $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- 76: $\text{R} = 1\text{-Ad}$

de volgende: cyclobutadien radikaal-kationen zijn π - en geen σ -radikalen. Zij verschillen daarin van cyclopropenylradikalen en vormen daarmee de eerste vertegenwoordigers van de klasse van cyclisch gedelokaliseerde 3 π -electronensystemen. Een tweetal mogelijke verklaringen voor het verschil tussen cyclobutadien radikaal-kationen en cyclopropenylradikalen wordt aangevoerd. Ook wordt een mogelijke verklaring gegeven voor de waargenomen temperatuursafhankelijkheid van de β -proton koppelingsconstanten van 63, 66 en 67. Daarnaast wordt aangetoond, dat cyclobutadien radikaal-kationen gebruikt kunnen worden als "handvat" om ringinversie van cycloalkenen, gefuseerd aan het vierringfragment, te bestuderen. De ring-

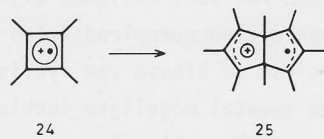


inversie van de cyclohepteenring in 72 en 73 is als illustratie van dit idee in detail uitgewerkt. De persistentie (kinetische stabiliteit) van cyclobutadien radikaal-kationen blijkt af te hangen van de volgende twee factoren: de methode van bereiding en de grootte van de alkylsubstituent. Radikaal-kationen, bereid volgens methode A, zijn meer persistent dan die bereid volgens methode B. De persistentie neemt ook toe als de grootte

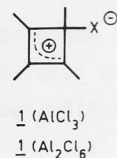


van de substituent toeneemt (bijvoorbeeld 75 en 76 zijn meer persistent dan 63). Gehinderde rotatie van de substituent en verhoogde persistentie blijken voor 75 en 76 samen te gaan.

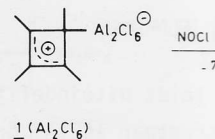
Hoofdstuk 3 behandelt enige aspecten van de chemische reactiviteit van cyclobutadien radikaal-kationen. Het radikaal-kation, dat uit 24 ontstaat, blijkt – uit ESR-spectroscopische metingen bij lage temperatuur – de dimere structuur 25 te hebben. Deze structuur wordt ondersteund



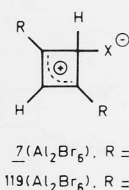
door enige preparatieve experimenten: de electrolyse van complex $\underline{1}(\text{AlCl}_3)$ en de fotolyse van complex $\underline{1}(\text{Al}_2\text{Cl}_6)$ levert o.a. de producten 90a en 90b op; deze producten bevatten hetzelfde bicyclische [3.3.0]-skelet als 25. Ook worden enige gasfase CA- en FT-ICR-experimenten beschreven.



In Hoofdstuk 4 en tetraalkyl-2-azapyrylium-, tri- en tetraalkyl-2-azapyryliumtetrachloride.

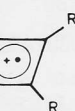


Röntgendiffractie en aanleiding tot een 2-azapyrylium- en pyridiniumcyclobutadiënen reactie.

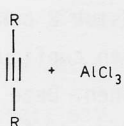


rylium-ionen. Het spectrum van 2-azapyrylium-ionen spectroscopie. Er worden van deze isomere 2-azapyrylium-ionen geculeerd over de stabiliteit.

Hoofdstuk 5 behandelt miniumhalogenide cyclobutadiënen, vertakt op behandeling met Lewiscomplexen; hoogstwaarschijnlijk



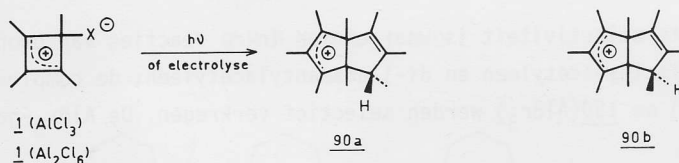
Illustratie van dit
de stabiliteit) van
van de volgende twee
de alkylsubstituent.
er persistent dan die
oe als de grootte



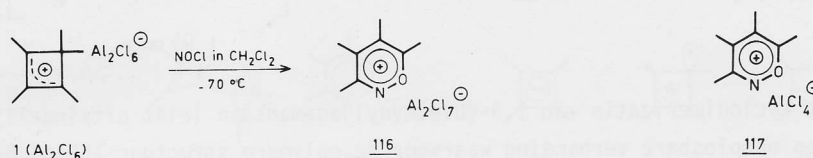
ijn meer persistent
hoogde persistentie

nische reactiviteit
tion, dat uit 24
bij lage tempera-
ur wordt ondersteund

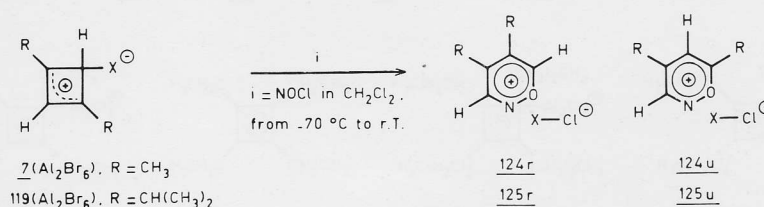
van complex 1 (AlCl₃)
producten 90a en 90b
3.0]-skelet als 25.
beschreven.



In Hoofdstuk 4 wordt de synthese beschreven van een aantal di-, tri- en tetraalkyl-2-azapyrylium-ionen uit aluminiumhalogenide σ -complexen van di-, tri- en tetraalkylcyclobutadiënen en nitrosylchloride. Tetramethyl-2-azapyryliumtetrachlooraluminaat (117) is bestudeerd met behulp van



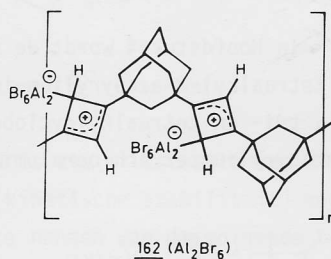
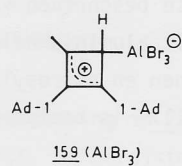
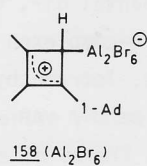
Röntgendiffractie en UV-spectroscopie: de zesring in 117 is vlak en geeft aanleiding tot een π - π^* -band, die sterk lijkt op die van bijvoorbeeld pyrylium- en pyridinium-ionen. Aluminiumhalogenide σ -complexen van dialkylcyclobutadiënen reageren met NOCl tot mengsels van twee isomere 2-azapy-



rylium-ionen. Het substitutiepatroon van deze en van alle andere verkregen 2-azapyrylium-ionen is zorgvuldig vastgesteld m.b.v. ¹³C- en ¹H-NMR spectroscopie. Er wordt een reactiemechanisme voorgesteld dat de vorming van deze isomere 2-azapyrylium-ionen verklaart. Tot slot wordt er gespeculeerd over de stabiliteit van een pyramidaal NO⁺-cyclobutadien complex.

Hoofdstuk 5 behandelt (pogingen tot) syntheses van enige nieuwe aluminiumhalogenide cyclobutadien σ -complexen en van enige acetylenen. Acetylenen, vertakt op de koolstofatomen naast de acetyleenfunctie, geven na behandeling met Lewis-zuur niet de corresponderende σ -cyclobutadiencomplexen; hoogstwaarschijnlijk vinden er kationische omleggingen plaats.

Interessante selectiviteit is waargenomen in de reacties van propyn met 1-adamantylmethylacetyleen en di-1-adamantylacetyleen; de complexen 158(Al₂Br₆) en 159(AlBr₃) werden selectief verkregen. De AlBr₃-geïndu-



ceerde cyclodimerizatie van 1,3-(diethynyl)adamantaan leidt uiteindelijk tot een onoplosbare verbinding waarvoor de polymere structuur 162(Al₂Br₆) wordt voorgesteld.

